

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION, ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER AND METHOD FOR FORMATION OF IMAGE

Publication number: JP2000267331

Publication date: 2000-09-29

Inventor: SATO SHUJI; YOSHIZAWA HISAE; MAEHATA HIDEO;
SUWABE MASAOKI; SUMIKURA YASUO

Applicant: FUJI XEROX CO LTD

Classification:

- international: **G03G9/08; G03G9/087; G03G9/10; G03G9/08;
G03G9/087; G03G9/10;** (IPC1-7): G03G9/08;
G03G9/087; G03G9/10

- european:

Application number: JP19990066590 19990312

Priority number(s): JP19990066590 19990312

Report a data error here

Abstract of JP2000267331

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner having excellent electrification property, developing property, transfer property, fixing property and cleaning property and showing both of high picture quality and high reliability by using a toner satisfying all of specified conditions at the same time. **SOLUTION:** An electrostatic charge image developing toner containing at least resin particles and a coloring agent is treated to satisfy the following conditions. The conditions are; (a) the distribution index of average volume grain size $GSDv \leq 1.25$ [wherein $GSDv = (D84V/D16V)^{1/2}$], (b) shape factor $SF1 = 125$ to 140 [wherein $SF1 = (\pi/4) \times (L^2/A) \times 100$, L is the max. length and A is the projected area], (c) accumulated volume average particle size $D50V = 3$ to $7 \mu m$, (d) (proportion of particles having ≤ 120 shape factor $SF1$) $\leq 20\%$ in the number of pieces, (e) (proportion of particles having ≤ 120 shape factor $SF1$ and $\leq 4/5$ diameter of particles calculated as circles) $\leq 10\%$ in the number of pieces (wherein the diameter calculated as circles $= (4A/\pi)^{1/2}$, and A is the projected area of the toner).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267331

(P2000-267331A)

(43) 公開日 平成12年 9 月29日 (2000. 9. 29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

2 H 0 0 5

9/087

3 8 1

9/10

9/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願平11-66590

(22) 出願日

平成11年 3 月12日 (1999. 3. 12)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 佐藤 修二

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72) 発明者 吉沢 久江

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性に優れた静電荷像現像用トナー及び現像剤の提供と、高画質と高信頼性を備えた画像形成方法の提供を目的とする。

【解決手段】 少なくとも樹脂粒子と着色剤を含む凝集粒子を融合してなる静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法である。

① $GSD_v \leq 1.25$ 、② $SF1 = 125 \sim 140$ 、③ $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、④($SF1 \leq 120$ の粒子) ≤ 20 個数%、⑤($SF1 \geq 150$ の粒子) ≤ 20 個数%、⑥($SF1 \leq 120$ で、かつ円相当径 $\leq 4/5$ 以下の粒子) ≤ 10 個数%。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも樹脂粒子と着色剤を含む静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

- (a) 平均体積粒度分布指標 $GSD_v \leq 1.25$ 、
 [ただし、 $GSD_v = (D_{84} / D_{10})^{1/2}$]
 (b) 形状係数 $SFI = 1.25 \sim 1.40$ 、
 (ただし、 $SFI = (\pi/4) \times (L^2/A) \times 100$ 、 L は最大長、 A は投影面積を表す)
 (c) 累積体積平均粒径 $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、
 (d) (形状係数 SFI が 1.20 以下の粒子の個数) ≤ 20 個数%、
 (e) (形状係数 SFI が 1.50 以上の粒子の個数) ≤ 20 個数%、
 (f) (形状係数 SFI が 1.20 以下で、かつ円相当径の $4/5$ 以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%。
 (ただし、円相当径 $= (4A/\pi)^{1/2}$ A はトナーの投影面積を表す。)

【請求項 2】 少なくとも樹脂粒子と着色剤を含む静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

- (g) 平均体積粒度分布指標 $GSD_v \leq 1.25$ 、
 [ただし、 $GSD_v = (D_{84} / D_{10})^{1/2}$]
 (h) 形状係数 $SFI = 1.25 \sim 1.40$ 、
 [ただし、 $SFI = (\pi/4) \times (L^2/A) \times 100$ 、 L は最大長、 A は投影面積を表す)
 (i) 累積体積平均粒径 $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、
 (j) (形状係数 SFI が 1.20 以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%、
 (k) (形状係数 SFI が 1.50 以上の粒子の個数) ≤ 10 個数%、
 (l) (形状係数 SFI が 1.20 以下で、かつ累積体積平均粒径 D_{50} が $4.5 \mu m$ 以下の粒子の個数) ≤ 4 個数%。

【請求項 3】 少なくとも 1 種の樹脂粒子分散液と、少なくとも 1 種の着色剤分散液とを混合し、凝集剤を添加して凝集粒子を形成した後、前記樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合してトナー粒子を形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】 キャリアとトナーとからなる静電荷像現像剤において、前記トナーが請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナーを使用することを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項 5】 静電荷担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、転写体上に前記トナー画像を転写する工程、及び前記転写画像を定着する工程を含む画像形成方法において、前記現像工程で請求項 4 記載の静電荷像現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法などにより形成される静電荷像を現像するときに用いる静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤、並びに静電荷像現像剤を用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々の分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に、静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電荷像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。

【0003】ここで用いられる現像剤は、トナーとキャリアとからなる 2 成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる 1 成分現像剤がある。これらの現像剤に用いるトナーの製造は、通常熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックス等の離型剤と共に熔融混練し冷却した後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法が一般的である。この混練粉碎法により製造されたトナー粒子は、流動性やクリーニング性を改善するために無機微粒子や有機微粒子をトナー粒子表面に添加して使用される。

【0004】従来の混練粉碎法で製造されるトナー粒子は、トナー形状が不定型であり、トナー粒子の表面組成も均一でない。使用材料の粉碎性や粉碎条件によりトナー粒子の形状及び表面組成は微妙に変化するが、意図的にこれらを制御することはできない。特に粉碎性の高い材料を用いてトナー粒子を製造すると、現像機内でせん断力などの機械力を受けてトナー粒子は崩壊し微粉を発生したり、トナー粒子の形状を変化させる。

【0005】これらの影響により 2 成分現像剤においては、トナー粒子から発生した微粉がキャリアに固着して現像剤の帯電劣化を加速したり、1 成分現像剤においては、トナー粒子の粒度分布を拡大しトナー飛散を生じたり、トナー粒子の形状の変化による現像性の低下を来し、画質の劣化要因となっている。

【0006】また、トナー粒子形状が不定型であると、流動性助剤を添加しても流動性を改善することができない。現像機内でせん断力等の機械力を受けて流動性助剤の微粒子がトナー粒子の凹部へ埋没し、経時的にトナーの流動性が低下するからである。その結果、現像性、転写性、クリーニング性を悪化するという問題が発生する。また、このようなトナーをクリーニング工程で回収して再び現像機に戻して使用すると、更に画質の低下を招く。これらの不都合を回避するために更に流動性助剤を増加することも考えられるが、感光体上に黒点を発生したり、流動性助剤の飛散が生じるという問題がある。

【0007】一方、ワックス等の離型剤を内添した熱可塑性樹脂含有トナーにおいて、トナー粒子表面への離型

剤の露出が生じることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与されてやや粉碎されにくい結着樹脂と、ポリエチレンのような脆いワックスとを組み合わせたトナーにおいては、トナー粒子表面にポリエチレンの露出が多く見られる。このようなトナーは、定着時の離型性や感光体からの未転写トナーのクリーニングには有利であるが、トナー粒子表面のポリエチレンが現像機内でのせん断力等によりトナー粒子表面から離脱し、現像ロールや感光体、キャリア等に容易に移行して汚染する。これらの汚染は現像剤の信頼性を低下させる。

【0008】このような状況の下で、近年トナー粒子の形状及び表面組成を意図的に制御して前記の問題を解消しようとする試みがあり、特に湿式法でトナーを製造する研究が盛んになった。例えば特開昭63-282749号公報や、特開平6-250439号公報では、乳化重合等により樹脂粒子分散液を調整し、水系媒体（溶媒）に着色剤を分散した着色剤分散液を調整し、両者を混合して加熱することによりトナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、さらに温度を上げて凝集粒子を融合してトナーを製造する乳化重合凝集法が提案された。

【0009】また、近年高画質化への要求が高まり、特にカラー画像形成において高精細な画像を実現するために、トナーの小径化かつ粒径均一化の要請が高まっている。粒度分布が広いトナーを用いて画像形成を行うと、微粉側のトナーが現像ロール、帯電ロール、帯電ブレード、感光体、キャリアなどを汚染したり、トナーを飛散するという問題が顕著になり、高画質と高信頼性とを同時に実現することが困難であった。また、粒度分布の広いトナーは、クリーニング機能やトナリサイクル機能等を有するシステムにおいても高信頼性を得ることはできない。

【0010】他方、小粒径化トナーは特に転写工程でのトラブルが発生しやすく、高画質化を阻む要因となる。これは小粒径化トナーの感光体への化学的付着力、例えばファンデルワールス力など非静電的付着力が増加するためであると考えられている。このような問題を改善するためには、トナーと感光体との間の付着力を適切に制御することが必要であり、例えばトナーの形状及び表面状態の制御が必要となる。

【0011】従来の混練粉碎法では、前記のように小粒径でかつ粒径均一な形状のトナーを作製することは非常に困難であり、原理的にも小粒径トナーほど形状歪みが大きくなるところから、上記転写工程における問題を回避することはできない。そこで、湿式法の中でも特に小径化かつ粒径均一化したトナー粒子の作製が容易である乳化重合凝集法の研究が盛んに行われている。

【0012】しかし、乳化重合凝集法によるトナー粒子の作製において、仮に不定形の凝集粒子を形成しても、加熱融合工程でより滑らかな球形に移行する、即ち表面積を低下させる方向へ反応が進行するため、小粒径トナ

一ほど表面積が小さく球形が高くなり、大粒径トナーほど不定形度が高いという原理的な面を有している。他方、トナーの転写品質、転写効率、クリーニング性、トナー耐久性などの特性はトナー形状に影響されるところから、前記特性を備えたトナーを得るためには、トナー形状分布の最適設計が要求される。

【0013】そこで、例えば特開昭61-279864ではトナー形状係数 $SF1 = \{ [(最大長)^2 / (投影面積)] \times (\pi/4) \times 100 \}$ （トナー歪みを表す指標）と $SF2 = \{ [(周囲長)^2 / (投影面積)] \times (1/4\pi) \times 100 \}$ （表面凹凸を表す指標）を $SF1 = 120 \sim 180$ 、 $SF2 = 110 \sim 130$ の範囲内に制御することによりいわゆるジャガイモ形状のトナーを提案している。しかし、 $SF1 = 120$ ではジャガイモ形状とは言い難く、かりに平均値を120としても、より球形に近いトナーを相当量含有することになるので、高速機での長期のクリーニング性に問題が残る。また $SF1 = 180$ ではトナーはほぼ不定形であり、長期の耐久性、転写性に問題がある。

【0014】これに対して特開平6-148926号公報及び特開平6-148941号公報では、形状係数 $SF1$ （トナー歪みを表す指標）における球形側粒子の割合と不定形側粒子の割合を一定個数以下（30個数%以下）に抑えることが提案されている。しかし、前記の条件では、小粒径で球形のトナー粒子や大粒径で不定形のトナー粒子を十分に排除していなため、クリーニング性に支障をきたしたり、画質低下を来す。そして、トナー中に混在する微粉が現像機内、感光体、中間転写体などを汚染する。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のトナーにおける上記問題点を解消し、以下の課題を解決しようとするものである。

1. 帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性に優れ、高画質と高信頼性とを満たす静電荷現像用トナー及びその製造方法、静電荷現像剤を提供すること。

2. 転写効率が高く、トナー消費量が少なく、しかも寿命の長い二成分系の静電荷現像剤に好適な静電荷現像用トナーを提供すること。

3. クリーナーから回収されたトナーを再使用するトナリサイクルシステムへの適性が優れ、光透過性、着色性に優れた高画質を得ることができる画像形成方法を提供すること。

【0016】

【課題を解決するための手段】（1）少なくとも樹脂粒子と着色剤を含む静電荷現像用トナーにおいて、前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

(i) 平均体積粒度分布指標 $GSDv \leq 1.25$ 、

[ただし、 $GSD_v = (D_{80} / D_{10})$]
 (ii) 形状係数 $SFI = 1.25 \sim 1.40$ 、
 [ただし、 $SFI = (\pi/4) \times (L^2 / A) \times 100$ 、 L は最大長、 A は投影面積を表す]
 (iii) 累積体積平均粒径 $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、
 (iv) (形状係数 SFI が 1.20 以下の粒子の個数) ≤ 20 個数%、
 (v) (形状係数 SFI が 1.50 以上の粒子の個数) ≤ 20 個数%、
 (vi) (形状係数 SFI が 1.20 以下で、かつ円相当径の $4/5$ 以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%。
 [ただし、円相当径 $= (4A/\pi)^{1/2}$ 、 A はトナーの投影面積を表す]

【0017】(2) 前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする前記(1)記載の静電荷現像用トナー。

(vii) 平均個数粒度分布指標 $GSD_n \leq 1.25$ 、
 [ただし、 $GSD_n = (D_{50n} / D_{10n})$]
 (viii) 平均個数下粒度分布指標 $GSD_{n_{down}} \leq 1.25$ 。

[ただし、 $GSD_{n_{down}} = (D_{50n} / D_{10n})$]

(3) 前記トナーが下記式を満たすことを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷現像用トナー。

(ix) (個数平均粒径 D_{50n} の $2/3$ 以下の粒子) ≤ 5 個数%。

【0018】(4) 少なくとも樹脂粒子と着色剤を含む静電荷現像用トナーにおいて、前記トナーが下記式を同時に満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

(X) 平均体積粒度分布指標 $GSD_v \leq 1.25$ 、
 [ただし、 $GSD_v = (D_{80} / D_{10})$]

(xi) 形状係数 $SFI = 1.25 \sim 1.40$ 、
 [ただし、 $SFI = (\pi/4) \times (L^2 / A) \times 100$ 、 L は最大長、 A は投影面積を表す]

(xii) 累積体積平均粒径 $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、
 (xiii) (形状係数 SFI が 1.20 以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%、
 (xiv) (形状係数 SFI が 1.50 以上の粒子の個数) ≤ 10 個数%、
 (xv) (形状係数 SFI が 1.20 以下で、かつ累積体積平均粒径 D_{50} が $4.5 \mu m$ 以下の粒子の個数) ≤ 4 個数%。

【0019】(5) 離型剤を $1 \sim 30$ 重量%の範囲で含有し、トナー帯電量の絶対値が $10 \sim 40 \mu c/g$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

【0020】(6) 少なくとも1種の樹脂粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、凝集剤を添加して凝集粒子を形成した後、前記樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合してトナー粒子を形成することを特徴とする前記(1)～(5)

のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0021】(7) 前記凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液、着色剤微粒子分散液、離型剤微粒子分散液の少なくとも1種の微粒子分散液を添加混合して凝集粒子表面に微粒子を付着し、さらに樹脂微粒子分散液を添加混合して凝集粒子表面に前記微粒子を付着した後、前記樹脂粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して前記付着粒子を融合してトナー粒子を形成することを特徴とする前記(6)記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0022】(8) キャリアとトナーとからなる静電荷現像剤において、前記トナーが前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーを使用することを特徴とする静電荷現像剤。

【0023】(9) 静電荷担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤で前記静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、転写体上に前記トナー画像を転写する工程、及び前記転写画像を定着する工程を含む画像形成方法において、前記現像工程で前記(8)記載の静電荷現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

(10) 前記静電荷担持体及び／又は転写体上に残留するトナーをブレードで除去するクリーニング工程を設けることを特徴とする前記(9)記載の画像形成方法。

(11) 前記クリーニング工程で回収したトナーを現像工程に戻すリサイクル工程を設けることを特徴とする前記(10)記載の画像形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、樹脂粒子と着色剤を含む凝集粒子を融合する凝集融合法で下記式を同時に満たす静電荷現像用トナーの提供を可能にし、かかる特性を備えることにより、帯電性、現像性、転写性、定着性、及びクリーニング性の改善を可能にし、高画質と高信頼性を有する画像の形成を可能にした。

(i) 平均体積粒度分布指標 $GSD_v \leq 1.25$ 、
 [ただし、 $GSD_v = (D_{80} / D_{10})^{1/2}$]

(ii) 形状係数 $SFI = 1.25 \sim 1.40$ 、
 [ただし、 $SFI = (\pi/4) \times (L^2 / A) \times 100$ 、 L は最大長、 A は投影面積を表す]

(iii) 累積体積平均粒径 $D_{50} = 3 \sim 7 \mu m$ 、
 (iv) (形状係数 SFI が 1.20 以下の粒子の個数) ≤ 20 個数%、

(v) (形状係数 SFI が 1.50 以上の粒子の個数) ≤ 20 個数%、

(vi) (形状係数 SFI が 1.20 以下で、かつ円相当径の $4/5$ 以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%。

[ただし、円相当径 $= (4A/\pi)^{1/2}$ 、 A はトナーの投影面積を表す]

【0025】本発明のトナーにおいて、平均体積粒度分布指標 GSD_v が 1.25 を超えると画像の鮮明度、解像度が低下する。なお、 GSD_v とは、体積粒度分布に

における16累積体積%に対する84累積体積%の比率の平方根 $\left[(D_{84V}/D_{16V})^{1/2}\right]$ を意味する。形状係数SF1は140を超えるとトナーの流動性が低下し、初期から転写性に悪影響を及ぼす。なお、トナーの形状係数は、次のようにして求める。トナーをスライドガラス上に散布し、光学顕微鏡で観察する画像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個以上のトナー粒子の最大長と投影面積を測定し前記式に代入し、その平均値を形状係数とした。累積体積平均粒径 D_{50V} は、 $3\mu m$ を下回ると帯電性が不十分となり現像性が低下することがあり、 $7\mu m$ を超えると画像の解像度が低下する。

【0026】特に、本発明では、上記の条件に加えて（形状係数SF1が120以下の粒子の個数）を20個数%以下にする必要がある。この範囲を超えると長期にわたり良好なクリーニング性を維持することができない。また（形状係数SF1が150以上の粒子の個数）を20個数%以下にする必要がある。この範囲を上回ると、長期にわたり良好な転写特性を維持することができない。さらに（形状係数SF1が120以下で、かつ円相当径の $4/5$ 以下の粒子の個数）を10個数%以下にする必要がある。この範囲を超えるとクリーニング不良が当初より発生するので好ましくない。

【0027】さらに、本発明では、上記の条件に加えて、平均個数粒度分布指標GSDnを1.25以下に、平均個数下粒度分布指標GSDn_{down}を1.25以下に、かつ（個数平均粒径 D_{50n} の $2/3$ 以下の粒子）を5個数%以下にすることにより、トナーの流動性の向上及び帯電安定性の向上が得られる。即ち、平均個数粒度分布指標GSDnが1.25を上回ると、微粉が発生しやすくなり、スリーブやキャリア表面に付着して帯電劣化を生じやすくなり、また粗粉による転写むらが発生する場合もある。また、平均個数下粒度分布指標GSDn_{down}が1.25を上回ると、トナーの流動性が悪化して画質が劣化しやすくなる。また、（個数平均粒径 D_{50n} の $2/3$ 以下の粒子）が5個数%を上回ると、トナーの流動性が低下しやすく現像器内でのトナーの固着が生じ易くなる。

【0028】本発明のもう1つのトナーは、下記式(x)～(xv)を同時に満たすことにより、上記のトナーの特徴に加えて、トナーの転写効率のさらなる向上が可能となり、現像器内の攪拌によるトナー破壊が防止される利点がある。

- (x) 平均体積粒度分布指標GSDv ≤ 1.25 、
- (xi) 形状係数SF1 $= 125\sim 140$ 、
- (xii) 累積体積平均粒径 $D_{50V} = 3\sim 7\mu m$ 、
- (xiii) (形状係数SF1が120以下の粒子の個数) ≤ 10 個数%、
- (xiv) (形状係数SF1が150以上の粒子の個数) ≤ 10 個数%、

(xv) (形状係数SF1が120以下で、かつ累積体積平均粒径 D_{50V} が $4.5\mu m$ 以下の粒子の個数) ≤ 4 個数%。

【0029】本発明では、（形状係数SF1が120以下の粒子の個数）が10個数%を上回ると、クリーニング不良が発生する場合があります、機械汚染や信頼性低下の要因となる。（形状係数SF1が120以下で、かつ、累積体積平均粒径 D_{50V} が $4.5\mu m$ 以下の粒子）が4個数%を上回ると、クリーニング不良が発生する場合があります。また、（形状係数SF1が150以上の粒子の個数）が10個数%を超えると、転写時における転写むらが発生する場合があります。

【0030】本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも1種の樹脂粒子分散液と、少なくとも1種の着色剤分散液とを混合し、凝集剤を添加して凝集粒子を形成した後、前記樹脂粒子のガラス点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合してトナー粒子を製造することができる。なお、分散液中の樹脂粒子の平均粒径は $1\mu m$ 以下であることが好ましい。また、前記凝集粒子分散液に、樹脂微粒子やその他の微粒子を分散した分散液を添加混合して凝集粒子表面に微粒子を付着し、前記樹脂粒子のガラス点以上の温度に加熱し、前記付着粒子を融合してトナーを製造することもできる。

【0031】前記方法の凝集工程において、凝集粒子分散液中に複数回にわたり微粒子分散液を添加して凝集粒子に付着させるのが好ましい。その際、凝集粒子又は凝集粒子に付着させる微粒子の、少なくとも一方に着色剤を含有させることができる。また、凝集粒子分散液中に、離型剤微粒子分散液を添加混合して凝集粒子に離型剤微粒子を付着させて付着粒子を形成し、さらに樹脂微粒子分散液を添加混合して、前記付着粒子に樹脂微粒子を付着させた後、この付着粒子を加熱融合することができる。この方法は、トナー表面の均一化による帯電の安定化、離型剤等の汚染防止などの点で有利である。

【0032】さらに、凝集粒子分散液中に、着色剤分散液を添加混合して凝集粒子に着色剤微粒子を付着させて付着粒子を形成し、さらに樹脂微粒子分散液を添加混合して、前記付着粒子に樹脂微粒子を付着させた後、この付着粒子を加熱融合することができる。同様に、凝集粒子分散液中に、樹脂微粒子分散液を添加混合し、さらに無機微粒子分散液を添加混合して樹脂微粒子及び無機微粒子を付着させ、この付着粒子を加熱融合することも可能である。なお、凝集粒子表面に追加的に付着させる微粒子を「追加粒子」と記す場合がある。

【0033】前記分散液の添加混合方法は特に制限されることはないが、例えば徐々に連続的に行ってもよいし、複数回に分割して段階的に行ってもよい。このようにして、追加粒子を添加混合することにより、微少な粒子の発生を抑制し、得られる静電荷像現像用トナーの粒度分布をシャープにすることができる。なお、複数回に

分割して段階的に添加混合を行うと、凝集粒子の表面に段階的に追加粒子が積層され、トナー粒子の内部から外部にかけての構造変化や組成勾配をもたせることができ、粒子の表面硬度を向上させることも可能である。従来、所定の粒度分布を維持したり、その変動を抑制して融合時の安定性を高める目的で、界面活性剤や塩基又は酸等の安定剤が使用されてきたが、本発明の製造方法によれば、これらの安定剤を不要にしたり、それらの添加量を抑制することができ、トナー品質の改善やコストの削減を容易にした。

【0034】本発明の静電荷像現像用トナーが前記のトナー形状にかかる条件を外れると、クリーニング性や転写特性などが問題になる。その原因は、例えば乳化重合凝集法でトナーを製造するときの、樹脂粒子の分子量分布、特に低分子量成分の混在、添加混合時の不均一性、凝集粒子の不均一な生成、急激な加熱融着などがある。それ故、乳化重合で調製された樹脂粒子分散液は、例えば沈降式の遠心分離装置などを用いて低分子量成分を除去することが望ましい。また、添加混合時は、樹脂粒子分散液、着色剤粒子分散液、離型剤粒子分散液などを少量づつ複数回に分けて添加混合することが望ましい。さらに、凝集工程及び融合工程においては昇温操作を緩やかに行うことが望ましい。

【0035】本発明のトナーに使用される樹脂は、例えば以下の熱可塑性結着樹脂を挙げることができる。スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類などの単量体の単独重合体、又はこれらを2種以上組み合わせて得られる共重合体、それらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物やこれらの共存下でビニル系単量体を重合する際に得られるグラフト重合体などを挙げることができる。これらの樹脂は単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂はイオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に作製することができる利点である。

【0036】樹脂粒子分散液の調整方法については特に

制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば以下のように調製することができる。樹脂粒子がビニル基を有するエステル類、ビニルニトリル類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類等のビニル系単量体の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）からなる場合には、ビニル系単量体をイオン性界面活性剤中で乳化重合法やシード重合法で重合し、樹脂粒子をイオン性界面活性剤に分散させた分散液を調製することができる。

【0037】樹脂粒子が、ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂からなる場合は、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に前記樹脂が溶解するのであれば、その油性溶剤に溶解し、溶解物を前記イオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に添加し、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子状に分散させた後、加熱ないし減圧することにより油性溶剤を蒸散させ調製することができる。

【0038】なお、樹脂粒子分散液に分散された樹脂粒子が、樹脂以外の成分を含む複合粒子である場合、これらの複合粒子を分散させた分散液は例えば、以下のようにして調製することができる。例えば、該複合粒子の各成分を、溶剤中に溶解分散した後、前記のように適当な分散剤と共に水中に分散し、加熱ないし減圧することにより溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作製されたラテックス表面に機械的せん断または電気的吸着によって固定化する方法により調製することができる。

【0039】前記樹脂粒子の平均粒径は1 μ m以下であることが好ましく、0.01~1 μ mの範囲がより好ましい。樹脂粒子の平均粒径が1 μ mを超えると、最終的に得られるトナー粒子の粒度分布が広がったり、遊離粒子が発生し、性能や信頼性の低下につながる。一方、樹脂粒子の平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点が解消され、さらにトナー間の偏在が減少され、トナー粒子中での分散性が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなるので有利である。なお、樹脂粒子の平均粒径は、例えばマイクロトラック等を用いて測定することができる。

【0040】樹脂粒子を構成する樹脂が、前記ビニル系単量体の単独重合体又は共重合体以外の樹脂である場合は、水への溶解度が比較的低い油性溶剤に前記樹脂が溶解するのであれば油性溶剤に溶解し、この溶解物を前記イオン性界面活性剤や高分子電解質と共に水中に添加し、ホモジナイザー等の分散機を用いて微粒子状に分散させた後、加熱ないし減圧することにより油性溶剤を蒸散させ調製することができる。

【0041】本発明のトナーに用いる着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンジイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、

パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3 B、ブリリアントカーミン6 B、デュポンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノン系、アジン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などが挙げられる。これらの着色剤は1種単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。併用する場合は、着色剤（顔料）の種類、混合比を変更することにより、トナーの色を任意に調節することができる。着色剤分散液は、例えば着色剤を界面活性剤等の水系媒体に分散させることにより調製することができる。

【0042】着色剤粒子の平均粒径は0.8 μm 以下、好ましくは0.05～0.5 μm の範囲が適当である。着色剤粒子の平均粒径が0.8 μm を超えると、最終的に得られるトナー粒子の粒度分布が広がったり、遊離粒子が発生し、性能や信頼性を低下する要因となる。着色剤粒子の平均粒径が0.05 μm より小さいと、トナーの着色性が低下するだけでなく、乳化凝集法の特徴の一つである形状制御性が損なわれ、真球に近い形状のトナーが得られなくなる。また、0.8 μm 以上の粒子個数は10個数%未満が好ましく、実質的には0個数%が好ましい。このような粗大粒子が存在すると、凝集工程の安定性を損なわせ、粗大着色剤粒子の遊離のみならず、トナー粒子の粒度分布を広くする。0.05 μm 以下の粒子個数は5個数%以下が好ましい。このような微小粒子の存在は、融合工程での形状制御性を損なわせ、形状係数SF1が130以下のいわゆる滑らかなものが得られなくなる。これに対して、着色剤粒子の平均粒径、粗大粒子、微小粒子が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中での分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点が有利である。なお、着色剤粒子の平均粒径は、例えば、マイクロトラック等を用いて測定することができる。なお前記着色剤の添加量は、前記トナー粒子に対し、1～20重量%の範囲に選択するのが好ましい。

【0043】本発明において、前記着色剤をロジン、ポリマー等で表面改質処理することがより好ましい。表面改質処理された着色剤は、着色剤分散液中で十分に安定であり、着色剤が着色剤分散液中で所望の平均粒径に分散された後、樹脂粒子分散液との混合時、凝集工程においても着色剤同士が凝集することがなく、良好な分散状態を維持できる利点がある。なお、過剰な表面改質処

理は、凝集工程において樹脂粒子と凝集せずに遊離する恐れがあるので留意する必要がある。

【0044】表面処理用のポリマーとしては、アクリロニトリル重合体、メチルメタクリレート重合体等が挙げられる。前記表面改質の条件としては、一般に、着色剤（顔料）存在下にモノマーを重合させる重合法、ポリマー溶液中に着色剤（顔料）を分散させ、ポリマーの溶解度を低下させて着色剤（顔料）表面に析出させる相分離法等を用いることができる。

【0045】本発明で使用する離型剤を例示すると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類やカルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス、ミツロウのような動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物などを挙げることができる。これらの離型剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0046】離型剤微粒子分散液は、イオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基等の高分子電解質と共に水中に分散させ、離型剤の融点以上に加熱しながら、ホモジナイザーや圧力吐出型分散機で強いせん断をかけることにより、離型剤を微粒子化させ調製することができる。また、その他の内添剤などの分散液は、それが無機微粒子の場合は前記界面活性剤等の水系媒体に分散させて調製することができる。

【0047】なお、離型剤やその他の内添剤微粒子の平均粒径は1 μm 以下であることが望ましく、より望ましくは0.01～1 μm の範囲が適当である。平均粒径が1 μm を超えると、最終的に得られるトナーの粒度分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下につながる。前記微粒子の平均粒径は、例えばマイクロトラック等を用いて測定することができる。

【0048】前記樹脂粒子分散液、前記着色剤分散液及び前記その他の成分（粒子）の分散液で用いられる分散媒としては例えば水系媒体等が挙げられる。水系媒体としては、例えば蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記の分散液を作製する手段は特に制限されないが、例えば回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどそれ自体公知の分散装置を使用することができる。

【0049】本発明では、帯電制御剤として4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、ク

ロムなどの錯体からなる染料や、トリフェニルメタン系顔料など、通常使用される種々の帯電制御剤が使用できるが、凝集や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水の汚染防止の点から、水に溶解しにくい材料が好適である。

【0050】本発明では水系媒体に界面活性剤を添加混合して使用するのが好ましい。この界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが好適である。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤がより好ましい。非イオン系界面活性剤は、アニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤と併用することが好ましい。界面活性剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】前記アニオン界面活性剤としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類などが挙げられる。

【0052】前記カチオン界面活性剤としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチルメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウム

クロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類などが挙げられる。

【0053】前記非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステルエーテル類などが挙げられる。

【0054】本発明において、少なくとも樹脂粒子を含む粒子が分散された分散液は、前記樹脂粒子分散液またはそれに前記着色剤分散液またはその他の成分よりなる分散液を添加し混合することによって調整され、室温～樹脂のガラス転移温度の範囲において加熱することにより、樹脂粒子と着色剤を凝集させて凝集粒子を形成する。凝集粒子の平均粒径は2～7 μmの範囲にあることが好ましい。

【0055】前記樹脂粒子分散液と前記着色剤分散液とを混合するときに、前記樹脂粒子の含有量は40重量%以下、好ましくは2～20重量%の範囲が適当である。また、前記着色剤の含有量は50重量%以下、好ましくは2～40重量%の範囲が適当である。さらにその他の成分（粒子）の含有量は、本発明の目的を阻害しない程度であれば適宜に選択することができるが、一般的には極く少量であり、具体的には0.01～5重量%、好ましくは0.5～2重量%の範囲が適当である。

【0056】前記離型剤の静電荷像現像用トナーにおける含有量は1～30重量%、好ましくは7～25重量%の範囲が適当である。1重量%未満であると、離型性が十分でなく、高温定着時にトナーが定着ロールに付着する、いわゆるオフセットが生じ易くなり、30重量%を超えると、トナーが脆くなり、現像機内で攪拌されて粉

砕され易くなり、いずれの場合も好ましくない。なお、離型剤は、トナーの保存性の観点からは、その融点が30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。

【0057】このようにして形成された凝集粒子又は付着粒子を含む分散液は、軟化点以上の温度、具体的には70～120℃程度の温度で加熱して粒子を融合し、トナー粒子分散液を得る。このトナー粒子分散液は、遠心分離または吸引濾過によりトナー粒子を分離してイオン交換水で1～3回洗浄した後、一旦トナー粒子を濾別し、さらにイオン交換水で1～3回洗浄し、乾燥することによって本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0058】上記のようにして得られた本発明の静電荷像現像用トナーは、その累積体積平均径が3～7μmであり、体積平均粒度分布GSDvを1.25以下にすることにより、画像の鮮鋭性及び解像性を維持することができ、形状係数SF1を1.25～1.40にすることにより、トナー流動性及び転写性を維持でき、かつ形状係数SF1の値が1.20以下の粒子の個数%を20個数%以下、150以上の粒子を20個数%以下、円相当径の4/5以下で形状係数1.20以下の粒子を10個数%以下にすることにより、長期にわたる良好なクリーニング性、転写特性の維持を可能にした。特に、円相当径の4/5以下で、形状係数1.20以下の粒子を10個数%以下にすることにより、クリーニング性を初期より改善することができるようになった。このような静電荷像現像用トナーは従来得ることができなかったが、トナー粒子の粒度分布のうち特に微粉側の粒度分布をシャープ化することにより、上記範囲の形状特性を得ることができ、長期にわたるクリーニング性を高い水準で維持するのに有効である。

【0059】本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電量の絶対値が10～40μc/g、好ましくは15～35μc/gの範囲が適当である。帯電量の絶対値が10μc/gを下回ると背景部汚れが発生し易くなり、40μc/gを超えると画像濃度の低下が発生し易くなる。また、静電荷像現像用トナーの夏場(28℃、85%RH)における帯電量と冬場(10℃、15%RH)における帯電量の比が0.7～1.3の範囲がより好ましい。前記比率が、この範囲を外れると、トナー環境依存性が強くなり、トナー帯電の安定性に欠けるので好ましくない。

【0060】本発明のトナーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を測定するときに、その比(Mw/Mn)で表される分子量分布は2～30の範囲が好ましく、3～20の範囲がより好ましい。前記分子量分布(Mw/Mn)が30を超えると光透過性、着色性が十分でなく、特にフィルム上に静電荷像現像用トナ

ーを現像ないし定着させるときに、光透過により映し出される画像が不鮮明で暗い画像となるか、不透過で発色しない投影画像となる。(Mw/Mn)が2を下回ると高温定着時におけるトナーの粘度低下が顕著になり、オフセットが発生し易くなる。前記分子量分布(Mw/Mn)が、前記の数値範囲内にあると、光透過性、着色性が十分である上、高温定着時における静電荷像現像用トナーの粘度低下を防止し、オフセットの発生を効果的に抑制することができる。

【0061】このようにして得られた本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性等の諸特性、長期にわたるクリーニング性に優れる。また、環境条件に影響を受けず前記諸性能を安定に発揮・維持するので、信頼性が高い。この静電荷像現像用トナーは、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法により製造されるので、混練粉碎法等により製造される場合と異なり、その平均粒径が小さく、しかもその粒度分布がシャープである。

【0062】このようにして得たトナー粒子は、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機微粒子や、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力をかけてトナー粒子表面に添加して、流動性助剤やクリーニング助剤として用いることができる。前記無機微粒子は、前記のものに加えて炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、酸化セリウム等の通常トナーの外添剤として使用される総て微粒子を使用できる。前記有機微粒子は通常トナーの外添剤として使用される総ての微粒子も使用できる。また、滑剤としては、例えば、エチレンビスステアрил酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。

【0063】本発明の静電荷像現像剤は、前記の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とし、その外は特に制限はない。その使用目的に応じて成分組成を適宜選択することができる。例えば本発明の静電荷像現像剤は、本発明の静電荷像現像用トナーを単独で用いて一成分系の静電荷像現像剤として調製してもよいし、また、キャリアと組み合わせて用いて二成分系の静電荷像現像剤として調製してもよい。

【0064】前記キャリアも特に制限はなく、例えば、特開昭62-39879号公報、特開昭56-11461号公報等に記載された樹脂被覆キャリア等の公知のキャリアを使用することができる。前記静電荷像現像剤におけるトナーとキャリアの混合比は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0065】本発明の画像形成方法は、静電潜像形成工程、トナー画像形成工程、転写工程、及びクリーニング工程を含む。前記各工程は、それ自体一般的な工程であり、例えば、特開昭56-40868号公報、特開昭4

9-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0066】静電潜像形成工程は、静電潜像担体上に静電潜像を形成する工程である。トナー画像形成工程は、現像剤担体上の現像剤層により静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程である。現像剤層としては、本発明の静電荷像現像用トナーを含んでいれば特に制限はない。転写工程は、トナー画像を転写体上に転写する工程である。クリーニング工程は、静電潜像担体上に残留する静電荷像現像剤を除去する工程である。

*

—樹脂粒子分散液(1)の調製—

スチレン

..... 360 g

nブチルアクリレート

..... 40 g

アクリル酸

..... 8 g

ドデカンチオール

..... 24 g

四臭化炭素

..... 4 g

前記成分を混合し溶解して溶液を調整し、フラスコ中でイオン交換水550gに非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）8g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）12gを溶解し、その溶液中に前記成分の溶液を添加分散して乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、イオン交換水50gに過硫酸アンモニウム（和光純薬社製）4gを溶解した溶液を投入し、フラスコ内を窒素で置換し後、攪拌しながらフラスコ内容物が70℃になるまでオイルバス※

20 ※で加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、反応液を室温まで冷却し、ガラス転移点Tg61.0℃、重量平均分子量Mw16000の樹脂粒子分散液を得た。さらに、遠心沈降式分離装置（コクサン社製）で低分子量浮遊成分（総固形分に対して約2重量%）を除去して精製し、ガラス転移点Tg61.5℃、重量平均分子量Mw17000の樹脂粒子分散液(1)を調製した。

【0069】

—樹脂粒子分散液(2)の調製—

スチレン

..... 320 g

nブチルアクリレート

..... 180 g

アクリル酸

..... 8 g

前記成分を混合し溶解して溶液を調整し、フラスコ中でイオン交換水550gに非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）8g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）12gを溶解し、その溶液中に前記成分の溶液を添加分散して乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、イオン交換水50gに過硫酸アンモニウム（和光純薬社製）4gを溶解★

★した溶液を投入し、フラスコ内を窒素で置換し後、攪拌しながらフラスコ内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、反応液を室温まで冷却し、ガラス転移点Tg56.0℃、重量平均分子量Mw500000の樹脂粒子分散液(2)を得た。

【0070】

—樹脂粒子分散液(3)の調製—

スチレン

..... 300 g

nブチルアクリレート

..... 100 g

アクリル酸

..... 8 g

ドデカンチオール

..... 24 g

四臭化炭素

..... 4 g

前記成分を混合し溶解して溶液を調整し、フラスコ中でイオン交換水550gに非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール400）8g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）12gを溶解し、その溶液中に前記成分の溶液を添加分散して乳化し、10分間ゆっくりと混合しながら、イオン交換水5

50 0gに過硫酸アンモニウム（和光純薬社製）4gを溶解した溶液を投入し、フラスコ内を窒素で置換し後、攪拌しながらフラスコ内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その後、反応液を室温まで冷却し、ガラス転移点Tg60.5℃、重量平均分子量Mw35000の樹脂粒子分散液

* 【0067】本発明の画像形成方法においては、さらにリサイクル工程をも含む態様が好ましい。リサイクル工程は、クリーニング工程で回収された静電荷像現像用トナーを現像剤層に移す工程である。このリサイクル工程を含む態様の画像形成方法は、トナーリサイクルシステムタイプのコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。また、クリーニング工程を省略し、現像と同時にトナーを回収する態様のリサイクルシステムにも適用することができる。

10 【0068】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら限定されるものではない。

を得た。さらに、遠心沈降式分離装置（コクサン社製）で低分子量浮遊成分（総固形分に対して約2重量%）を除去して精製し、ガラス転移点 T_g 61.0℃、重量平*

* 均分子量 M_w 36500の樹脂粒子分散液(3)を調製した。

【0071】

—着色剤粒子分散液(1)の調製—

フタロシアニン顔料（大日精化社製、PVFASTBLUE）・・・50g

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）・・・10g

イオン交換水・・・240g

前記成分を混合し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス750）を用いて10分間分散した後、循環式超音波分散機（日本精機製作所製、RUS-6010

※た。この分散液中の着色剤粒子の平均粒径は150nmで、0.03μm以下の粒子は4.0個数%、0.5μm以上の粒子は0.5個数%であった。

OTCVP)で処理して着色剤粒子分散液(1)を調製し※

【0072】

—着色剤粒子分散液(2)の調製—

カーボンブラック（CABOT社製、R330）・・・50g

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）・・・10g

イオン交換水・・・240g

前記成分を着色剤粒子分散液(1)と同じ条件で調製して着色剤粒子分散液(2)を得た。この分散液中の着色剤

★は5.0個数%、0.5μm以上の粒子は0.5個数%であった。

子の平均粒径は155nmで、0.03μm以下の粒子★

【0073】

—着色剤粒子分散液(3)の調製—

C. Iピグメント・レッド122（大日製化社製、ECR-185）

・・・50g

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）・・・10g

イオン交換水・・・240g

前記成分を着色剤粒子分散液(1)と同じ条件で調製して着色剤粒子分散液(3)を得た。この分散液中の着色剤粒

☆は6.0個数%、0.5μm以上の粒子は0.5個数%であった。

子の平均粒径は165nmで、0.03μm以下の粒子☆

【0074】

—着色剤粒子分散液(4)の調製—

C. Iピグメント・イエロー180（ヘキスト社製）・・・50g

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）・・・10g

イオン交換水・・・240g

前記成分を着色剤粒子分散液(1)と同じ条件で調製して着色剤粒子分散液(4)を得た。この分散液中の着色剤粒

◆は7.0個数%、0.5μm以上の粒子は0.5個数%であった。

子の平均粒径は170nmで、0.03μm以下の粒子◆

【0075】

—離型剤分散液の調製—

パラフィンワックス（三井石油化学社製、100P）・・・50g

アニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）・・・10g

イオン交換水・・・240g

前記成分を混合し、ホモジナイザー（IKA社製、ウルトラタラックス750）を用いて10分間分散した後、

* 0nmの離型剤を分散した分散液を得た。

【0076】

圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、中心粒径20*40

〔実施例1〕

（凝集工程）

樹脂粒子分散液(1)・・・140g

樹脂粒子分散液(2)・・・60g

着色剤分散液(1)・・・20g

離型剤分散液・・・20g

カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50）・・・2.0g

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で混合分散した。この混合は前記樹脂粒子分散液、着色剤粒子分

散液、離型剤分散液をそれぞれ3分割し、個別に混合した後全体を混合した。次いで、加熱用オイルバスを用いてフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して

60分間保持した。その後、50℃まで加熱し60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒子の平均粒径を測定したところ4.5μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.8μmであった。

【0077】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmで*

〔実施例2〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(2) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ4.8μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmであった。

【0080】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※

〔実施例3〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・40g |
| 着色剤分散液(3) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・30g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ4.7μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.9μmであった。

【0083】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ★

〔実施例4〕

（凝集工程）

*あった。

【0078】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0079】

※オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.2μmであった。

【0081】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0082】

| |
|---------|
| ・・・140g |
| ・・・40g |
| ・・・20g |
| ・・・30g |
| ・・・2.0g |

★オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0084】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0085】

23

24

樹脂粒子分散液(1)

・・・140g

樹脂粒子分散液(2)

・・・60g

着色剤分散液(4)

・・・20g

離型剤分散液

・・・20g

カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50)

・・・2.0g

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.9μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0086】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※

〔実施例5〕

(凝集工程)

樹脂粒子分散液(3)

・・・200g

着色剤分散液(1)

・・・20g

離型剤分散液

・・・20g

カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50)

・・・2.0g

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.8μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmであった。

【0089】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(3)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※

〔実施例6〕

(凝集工程)

樹脂粒子分散液(1)

・・・140g

樹脂粒子分散液(2)

・・・60g

着色剤分散液(1)

・・・20g

離型剤分散液

・・・20g

カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50)

・・・1.3g

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.9μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1

※オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.3μmであった。

10 【0087】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持して後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0088】

※オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.2μmであった。

30 【0090】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持して後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0091】

時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0092】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.3μmであった。

50 【0093】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオ

ン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持して後、さらに97℃まで加熱して4時間※

〔実施例7〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・1.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールドカウンター（コールド社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ4.8μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmであった。

【0095】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※

〔実施例8〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・120g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・40g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールドカウンター（コールド社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ4.1μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.7μmであった。

【0098】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)80gを緩やかに添加し、更に加熱用オ★

〔実施例9〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザ 50 —（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例

※保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0094】

※オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.2μmであった。

【0096】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持して後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0097】

★オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmであった。

【0099】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持して後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0100】

1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後50℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ4.7μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を52℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.9μmであった。

【0101】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オイルバスの温度を上げて54℃で1時間保持した。得ら*

〔実施例10〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後45℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ3.3μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を46℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ3.5μmであった。

【0104】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※30

〔実施例11〕

（凝集工程）

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤（花王製サニゾールB50） | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50、IKA社製）で実施例1と同様に混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら40℃まで緩やかに加熱して60分間保持した。その後58℃まで加熱して60分保持した後、コールターカウンター（コールター社製マルチサイザー2）で粒径を測定したところ6.4μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を60℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ6.6μmであった。

【0107】（付着工程）この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ★

〔比較例1〕

*れた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0102】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0103】

※ イルバスの温度を上げて47℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ3.7μmであった。

【0105】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0106】

★ イルバスの温度を上げて62℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ6.8μmであった。

【0108】（融合工程）この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一工業製薬社製、ネオゲンSC）3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら85℃まで緩やかに加熱して60分間保持した後、さらに97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0109】

(凝集工程)

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50) | ・・・0.8g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1のように分割せずに混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら52℃まで加熱して60分間保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.9μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を54℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0110】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※〔比較例2〕

(凝集工程)

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・60g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・20g |
| カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50) | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1のように分割せずに混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら52℃まで加熱して60分間保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.7μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を54℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定したところ4.9μmであった。

【0113】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オ※〔比較例3〕

(凝集工程)

| | |
|------------------------|---------|
| 樹脂粒子分散液(1) | ・・・140g |
| 樹脂粒子分散液(2) | ・・・40g |
| 着色剤分散液(1) | ・・・20g |
| 離型剤分散液 | ・・・30g |
| カチオン界面活性剤(花王製サニゾールB50) | ・・・2.0g |

前記成分を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(ウルトラタラックスT50、IKA社製)で実施例1のように分割せずに混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら52℃まで加熱して60分間保持した後、コールターカウンター(コールター社製マルチサイザー2)で粒径を測定したところ4.6μmであった。さらに、加熱用オイルバスの温度を54℃まで上げて1時間保持した後、凝集粒子の平均粒径を測定

※ イルバスの温度を上げて55℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.3μmであった。

【0111】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら97℃まで加熱して4時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0112】

※ イルバスの温度を上げて55℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.1μmであった。

【0114】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)3gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら97℃まで加熱して10時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0115】

したところ4.8μmであった。

【0116】(付着工程)この凝集粒子分散液に、樹脂粒子分散液(1)60gを緩やかに添加し、更に加熱用オイルバスの温度を上げて55℃で1時間保持した。得られた付着粒子の平均粒径を測定したところ5.0μmであった。

【0117】(融合工程)この付着粒子分散液にアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンSC)3

gを追加した後、前記フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら97℃まで加熱して1時間保持して付着粒子を融合した。その後、冷却、ろ過し、イオン交換水で5回洗浄した後、真空乾燥機を用いて乾燥させることによりトナー粒子を得た。

【0118】〔静電荷像現像用トナー特性評価〕乾燥後の実施例及び比較例のトナーについて以下の特性評価を行った。

平均体積粒度分布指標 $GSD_v = (D_{84v} / D_{16v})^{1/2}$

平均個数粒度分布指標 $GSD_n = (D_{84n} / D_{16n})^{1/2}$

平均個数下粒度分布指標 $GSD_{n_{down}} = (D_{50n} / D_{16n})^{1/2}$

形状係数 $SF1 = [(最大長)^2 \times (\pi/4) / (投影面積)] \times 100$

$SF1 \leq 120$ のトナー粒子の個数%

$SF1 \geq 150$ のトナー粒子の個数%

$SF1 \leq 120$ でかつ円相当径（ハイウッド径） $\times (4/5)$ の粒子の個数%

ただし、円相当径 = $[(4/\pi) \times (投影面積)]^{1/2}$

【0119】〔静電荷像現像剤の製造〕実施例及び比較*

* 例のトナー50gに対し、疎水性シリカ（TS720：キャボット社製）を0.5g添加し、サンプルミルで混合して外添処理したトナーを得た。ポリメチルメタクリレート樹脂（総研化学社製）を1重量%被覆した平均体積粒径 D_{50} が50μmのフエライトキャリアに対し、トナー濃度が5重量%になるように前記のトナーを秤量し、ボールミルで5分間攪拌・混合して静電荷像現像剤を製造した。

【0120】〔静電荷像現像剤の実機評価〕この静電荷像現像剤を画像形成装置（富士ゼロックス社製、A-COLOR630改造機）に投入して初期から50000枚の走行試験を実施し、走行前後のクリーニング性、転写性、及び画質評価を行った。評価の結果を表1に示した。転写性の判定基準と以下のとおりである。

○：転写むらが観察されず良好、

△：濃度むらがややある。

クリーニング性の判定基準は以下のとおりである。

○：白抜けがなく良好、

△：白抜けがややある、

×：白抜けがある。

【0121】

【表1】

| | 樹脂 | 顔料 | D_{50v} | GSD _v | GSD _n | GSD _{n_{down}} | SF1 | SF1 ≤ 120 の粒子の 個数 | SF1 ≥ 150 の粒子の 個数 | SF1 ≤ 120 で円 相当径の4/5 以 下の粒子の個数 | SF1 ≤ 120, $D_{50v} \leq 4.5 \mu m$ の粒子個数 |
|-------|-----------|-----|-----------|------------------|------------------|---------------------------------|-----|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|
| 実施例1 | (1) + (2) | (1) | 5.0 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 128 | 10.3 | 5.2 | 0 | 1.5 |
| 実施例2 | (1) + (2) | (2) | 5.2 | 1.21 | 1.20 | 1.21 | 130 | 12.5 | 5.2 | 0 | 2.2 |
| 実施例3 | (1) + (2) | (3) | 5.1 | 1.21 | 1.20 | 1.21 | 131 | 11.8 | 5.2 | 0 | 1.8 |
| 実施例4 | (1) + (2) | (4) | 5.3 | 1.21 | 1.21 | 1.22 | 130 | 10.7 | 5.2 | 0 | 2.4 |
| 実施例5 | (3) | (1) | 5.2 | 1.21 | 1.21 | 1.22 | 131 | 13.8 | 5.2 | 0 | 2.4 |
| 実施例6 | (1) + (2) | (1) | 5.3 | 1.23 | 1.23 | 1.24 | 131 | 15.7 | 5.2 | 1 | 3.0 |
| 実施例7 | (1) + (2) | (1) | 5.2 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 132 | 19.4 | 5.2 | 3 | 4.8 |
| 実施例8 | (1) + (2) | (1) | 5.1 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 139 | 8.7 | 5.2 | 0 | 1.8 |
| 実施例9 | (1) + (2) | (1) | 5.1 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 126 | 12.5 | 5.2 | 3 | 1.9 |
| 実施例10 | (1) + (2) | (1) | 3.7 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 129 | 10.5 | 5.2 | 5 | 1.7 |
| 実施例11 | (1) + (2) | (1) | 6.8 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 130 | 11.3 | 5.2 | 0 | 2.0 |
| 比較例1 | (1) + (2) | (1) | 5.3 | 1.26 | 1.26 | 1.27 | 130 | 22.5 | 5.2 | 11 | 6.9 |
| 比較例2 | (1) + (2) | (1) | 5.1 | 1.21 | 1.21 | 1.22 | 124 | 25.3 | 5.2 | 5 | 2.5 |
| 比較例3 | (1) + (2) | (1) | 5.0 | 1.21 | 1.21 | 1.22 | 140 | 5.3 | 5.2 | 0 | 3.0 |

【0122】

【表2】

| | 5000枚複写後の転写性 | 5000枚複写後のクリーニング性 | 画質評価 |
|-------|--------------|------------------|--------------|
| 実施例1 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例2 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例3 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例4 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例5 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例6 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例7 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例8 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例9 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例10 | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例11 | ○ | ○ | 良好 |
| 比較例1 | ○ | × | 10000枚より白抜け |
| 比較例2 | ○ | △ | 30000枚より白抜け |
| 比較例3 | △ | ○ | 20000枚より濃度ムラ |

【0123】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性に優れ、特にクリーニング性と転写性を長期にわたり良好に維持することができ、高画質と高信頼性とを満す静電荷像現像用トナーの提供を可能にした。その結果、トナーの消費量を抑制することができ、しかも長寿命の*

* 2成分系静電荷像現像剤の提供を可能にした。また、本発明によると、前記諸特性に優れた静電荷像現像用トナーを容易にかつ簡便に製造できるようになった。さらに、クリーナーから回収されたトナーを再使用するトナーリサイクルシステムにおいても適性が高く、長期にわたり高画質の画像形成を可能にした。

フロントページの続き

(72)発明者 前畑 英雄
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 諏訪部 正明
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 角倉 康夫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 AB03 BA06 DA07 EA05
FA02